# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

# Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

: 2002260725

PUBLICATION DATE

: 13-09-02

APPLICATION DATE APPLICATION NUMBER : 06-03-01 : 2001061156

APPLICANT: UBE IND LTD;

INVENTOR: ABE KOJI:

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE

: NONAQUEOUS ELECTROLYTE

SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY

BATTERY USING SAME

(1)

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte solution and a lithium secondary battery using the same which can secure safety at overcharging at large current while improving recovery characteristics at high-temperature preservation of a battery,

> SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte solution with electrolyte dissolved in nonaqueous solvent, an alkylbiphenyl class and cyclohexylbenzene are contained as expressed in formula (I) and also, one kind selected from o-terphenyl, biphenyl and tert-butylbenzene (where, R denotes alkyl group with carbon number of 1 to 6), and the lithium secondary battery uses same.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(II)特許出願公園番号 特開2002—260725

(P2002-260725A) (43)公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> H 0 I M 10/40 截別点!号

F I H O 1 M 10/40

デ-73-デ(参考) A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 7 頁)

(21)出贈番号

特願2001-61156(P2001-61156)

(22)出廣日

平成13年3月6日(2001.3.6)

(71)出廣人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 植木 明

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 関産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12 AH02 AH03 AH04

ANDS ANOT BJO2 BJO3 DJO8

HJ01 HJ02

(54) [発明の名称] 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【契約1

【課題】 電池の高温保存時の回復特性を改善しつつ、 大電流での過充電時の安全性を確保できる非水電解液む よびこの電解液を用いたリチウム二次電池を提供するも のである

【解決手段】 非水溶線に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(1) 【化1】

(1)

(式中、Rは炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼンとが含有され、かつの一テルフェニル、ビフェニル、L

ertーブチルペンゼンから選ばれる少なくとも1種が含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非

(式中、Rは炭素数]~6のアルキル蓋を示す、)で表 されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼン とが含有され、かつo - テルフェニル、ビフェニル、t. ert - ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種が 含有されていることを特徴とする非本常解解。

【請求項2】 約記アルキルピフェニル類が4ーメチルピフェニル、4ーエチルピフェニル、4ーエチルピフェニル、4ーもerもープチルピフェニルから選ばれる少なくとも1種である請求項1割類の非水電解液。

【請求項3】 前記アルキルビフェニル類の含有量が 0.01重量%以上1.0重量%未消である請求項1記 載の非水電解液。

【請求項4】 前記シクロヘキシルベンゼンの含有量が0.01並量%以上5重量%以下である請求項1記載の非水電解液。

(式中、日は炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表 されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルペンゼン とが含有され、かつo-デルフェニル、ビフェニル、セ ェ・tーブチルペンゼンから浴はれる少なくとも1種が 含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 前記アルキルビフェニル類が4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル、4-エチルビフェニル、4-tert-ブチルビフェニルから選ばれる少なくとも一種である請 実項のお詫続のリチウム「汝常地」

求収8.記載のリティムニの電池。 【請求項10】 前記アルキルビフェニル類の含有量 が0.01重量%以上1.0章量%未満である請求項8 記載のリチウムニ次電池。

【請求項11】 前記シクロヘキシルベンゼンの含有 量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項8記 載のリチウム二次電池。

【請求項12】 前記ο - テルフェニルの含有量が 0.01線景%以上5重量%以下である請求項8記載の リチウム二次電池。

【請求項13】 前記ピフェニルの含有量が0、01 重量%以上1、0重量%未満である請求項8記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記tert-ブチルベンゼンの含

水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(!) 【化1】

(1)

〇1重量%以上5重量%以下である請求項1記載の非水 制解液。

【請求項6】 前記ピフェニルの含有量が0.01重量%以上1.0重量%未満である請求項1記載の非水電

【請求項7】 前記しertーブチルベンゼンの含有 量が0、01重量%以上5重量%以下である請求項1記 載の非水電解液。

[請求項8] リチウム各省金属酸化物を含む材料を 正統領物質とする距極と、リチウム金属、リチウム合金 およびリチウムを吸滅、放山可能を材料からなる酸から 磁はれる1種を根始活物質とする負数とを耐え、非水溶 線に電解質が研修されている非水溶解液からなった。 サイム二次流池において、新記事本電解液中に下記一段式 (1)

[化2]

(1)

有量が0.01重量%以上5重量%以下である請求項8 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の高温保存時 の回旋特性を改善しつつ、大電流(例えば、電流レート が3C)での過充電時の安全性を確保できる赤水電解板 およびこの電解液を用いたリチウム二次電池に関する。 【0002】

【従本の技術】近年、電子機器の小型無量化、排産化が 連み、その電源として高エネルギー密度を有する電池の 開発が要求されている。このような要求に定える電池と してリチウムニな電池内側除されている。しかしなが ため、実電器の破棒等により、消費の実電電圧以上になっ たり場合、間ち、最高電鉄幅になった場合。正極のリチウ ムが毎年、転出とれてしまい、熱的に不安定になっ ため、無約に不安定になる。このように、正様、目板が 報的に不安定になる。このように、正様、目板が 進化く分解する。この反記は急激な全機反応であるた か、このような要能になると、電池が関係が発生を起こ し、熱熱走き引き起こし、軌態の場合、電池が異常を続き起こ し、熱熱走等引き起こし、軌態の場合、電池が異常、 発するというように、非常に危険である。

【0003】また、当然のことながら、過光電料の電流 が大きくなるほど、電池の灰を性を環除することが技術 的に絵を難しくなってくる。最近になって、リチルム 次電池の土用途の一つである携帯電話では、大電流での 選充電池の電池の安全性、例えば、電流レートが3Cで の、電池の安全やが要ままりたいる。

【0004】このように電池が過末電状部になった時の 安全性を確保する方法として、(1)電子関係による方 に、(3)遠が電場のカン系性を利用した機能が電流部 による方法、(3)レドックスシャトルによる方法、(4)過 充電電位で電解液中の返加利を重合させる方法、が提 祭、開示されている。

【〇〇〇5】電子回路による方法や機械的電流速断による方法では、電池に付加的之構造を付与させるため、電池がコスト高になってしまう。また、電池の小型軽量化に対して、不利になる。

【0006]また、特勝平9-50822号公帐には、 レドックスシャトル方法による過光電時の安全性報度が 開示されている。この方法では、本電子軌道をすするペンゼン報任合物、例えば2-クロローカーキシレンや4-クロロアニソール等を含有した電解液を用いることによって、この化合物が正極と長程で可起的に関係過元反応を拠して、適応電電法を消費することで、電池を保護を まるというものである。しかしてがら、この方法では過 光電電流が小さい場合は効果を示すもの、過光電電流が大きい場合には、配位形式にある。 大き、地合には、からにから、この方法では過 大き、場合には、配位形式にから可能的に進まないため、電池の変全性を十分に電信することが難しい。

【0007】特開平9-106835号公報には、ビフェニル、3-クロロチオフェン、フランなどを添加した電解液を用いることで、過充電時にこれらが銀合するこ

(式中、Rは炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロへキシルベンゼン とが含有され、かつの一テルフェニル、ビフェニル、は ・ヒャモ・ブチルベンゼンから施げれる少なくとも1種が 含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。 また、本発明は、リチウム合有金配酸化物を含む料料を 定能格物質とする定義と、リチウム合象、リチウム合象

(式中、Rは炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表されるアルキルビフェニル類とシクロヘキシルベンゼン

とで電池の内部既長を高くし、電池を保護する方法が網 示されている。しかしながら、これらの化合物は、造売 電砂の電流レートが1 C保健であれば、効果を売助する らのの、造充電外の電流レートがその3 倍(3 C) 程度 いなると、十分で全性を電配をさない。また、2 Lた の化合物の活地をきがくすると、過去電場の電池の次全 性は高まるものの、通常の充電が埋で高端やすると、正 展で高齢的が一部、顔化磁を反応を起こし、正色上、 屋舎機能が生成することが開発である。

#### [0008]

【発明が解決しようとする課題】 従来の過充電時の保護 方法では、高温保存等性を劣化させずに、過光電時の大 窓流(例えば、電流レートが3 C) におけるリチウム二 次電池の変性を十分に確保できていない。未発明は、 電池レートが3 C 程度の人電流での過光電時の安全性を 履保しながら、電池の高温保存特性にも優れたリチウム 二次電池を提供するものである。

# [0009]

【課題を解決するための手段】本売明本らは、電解液中 に添加する、過光電路に正確美国で放佐値合反抗する化 合物に関して、化合物の管理とその認防量の発達しまって、過光電時の化合物の散化室合反応学動を構造に制 対することが可能となり、制定の課題を解決するに至っ た。

【0010】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(I)

[0011] [fk3]

(1)

およびリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる群から 選ばれる1種を負権活物質とする負権とを備え、非水格 媒に電解質が落解されている非水電解液からなるリチウ ム二次電池において、前記非水電解液中に下記一般式

(I) [0012] [他4]

とが含有され、かつo - テルフェニル、ビフェニル、 t ert - ブチルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種が 含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。 【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、彼化重合反応電 位の異なる3種類以上の特定の化合物を電解液中に添加 することにより、リチウム電池の高温保存時の回復特性 と過充電の安全性を制御することができる。本発明にお ける添加物の中で、正極上での酸化重合反応電位は、ア ルキルビフェニル額が4.3~4.5V程度と最も低 い。高温保存時の回復特性向上のためには、酸化重合開 始電位の低い化合物 (アルキルビフェニル類)の添加量 が少ない方が好ましいが、逆に過充電時の安全性を確保 するためにはできるだけこれらの化合物の添加量を多く する必要がある。特に、電流レートが3Cのような大雷 流での過充電状態での安全性確保には、酸化量合開始額 位の低い化合物を大量に添加する必要があるが、そうす ると、高温保存特性は大幅に劣化する。即ち、高温保存 特性と過充電時の安全性確保はトレードオフの関係にあ る。従って、単独の化合物や、単に酸化黄合開始電位の 異なる3種類以上の化合物を電解液中へ添加しただけで は、高温保存特性と過充電時の安全性確保との両方の特 性を満足することができない。そこで、本発明者らは 鋭意検討した結果、正極上に生成するアルキルビフェニ ル類の酸化重合被膜が特異的に高い濾電性を有すること を見出した。このアルキルピフィニル類と アルキルビ フェニル類よりも酸化重合開始電位が4.5~5.0 V と高い添加剤のシクロヘキシルベンゼンと、ローテルフ ェニル、ピフェニル、tert‐ブチルベンゼンから選 ばれる少なくとも1種とを電解液中へ混合することによ って、酸化重合開始電位の低い化合物(アルキルビフェ ニル類)の添加量を低減して高温保存特性を改善するこ とができる。さらに、過充電時にはアルキルビフェニル 類がわずかながらも反応し、正極上に高い源電性を有す る重合被膜を形成するので、その後、その運電性の重合 被膜上で、アルキルビフェニル類よりも酸化重合開始電 位の高い添加剤が連続的に酸化重合反応を引き起こし、 正極上に厚い重合被膜を形成する。このため、電流レー トが30のような大電流での過光電時にも安全性を確保 できることが分かった。これにより、電池の高温保存時 の回復特性と過充電時の安全性確保の両方を満足するこ とが可能となった。なお、後述 (比較例3)の通り、シ クロヘキシルベンゼンを添加しない場合には、電流レー トが3Cの場合の過充電時の安全性確保が十分でないこ とが分かった。

[0014] 前記一般式(1)で奏されるアルネルビフ エニル類の場体例としては、例えば、4ーメチルビフェ ニル、4ーエチルビフェニル、4ープロビルビフェニ ル、4ーisの一フロビルビフェニル、4ープチルビフ エニル、4 isの ブチルビフェニル、4-tert ープチルビフェニル、4 ペンチルビフェニル、4 erl-ペンテルビフェニル、4-(1-エチル-1-メチルプロビル) ピフェニルから選ばれる少なくとも1 種が挙行られる。特に、4-メチルピフェニル、4-エ チルピフェニル、4-1erl-ブチルピフェニルから 選ばれる少なくとも1種が発ましい。

(0015) 非代政府派中に含有される前三一県式 (1) で表されるアルキルビフェニル場の含有限は、途 底に少いと海温路存物性が感となり、また、海底に少な いと海流電時の安全性を十分に確保できなくなる。した がって、その含有量は非水電解液の頭低に対して0、0 1 重量が以上1、0重量が活動剤型圏とするのがよい。 (0016) 非水電解液中にシクロヘキシルベンゼンを 含有させることにより、電流レートが3 Cの場合の油売 電荷の安全性を電保することができる。非水電解剤中に 合育されるシクロヘキシルベンゼンの含有量は、海底に シャンと高温保存性が振くなり、また、温度に少な 過光電場の安全性を環保することができなくなる。した がって、その含量は非水電所流の重量に対して0、0 1 重要次以上を開発が以下を加ませまのがよい。

【0017】非水電解液中に0-テルフェニルを含有さ せる場合には、その含有量は、過度に多いと高温保存特 性が懸くなり、また、過度に少ないと過光電時の安全性 を十分に確保できなくなる。したがって、その含有量は 非水電解液の重量に対して0.01重量%以上5重量% 以下の範囲とするのがよい。また、非水電解液中にピフ エニルを含有させる場合には、その含有量は、過度に多 いと高温保存特性が悪くなり、また、過度に少ないと過 充電時の安全性を十分に確保できなくなる。したがっ て、その含有量は非水電解液の重量に対して0.01重 量%以上1.0重量%未満の範囲とするのがよい。さら に、非水電解液中にtert-ブチルベンゼンを含有さ せる場合には、その含有量は、過度に多いと高温保存特 性が悪くなり、また、過度に少ないと過充電時の安全性 を十分に確保できなくなる。したがって、その会有情は 非水電解液の重量に対して0.01重量%以上5重量% 以下の範囲とするのがよい。

【0019】これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種取以上を制か合わせて使用してもよい。 非水溶媒の組み合わせは特に限定されたが、例え、 環状カーボネート類と新状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラアトン類との組み合わせ、 環状カーボネート類と新状カーボネート類との組み合わせ、 環状カーボネート類との組み合わせ。 原状カーボネート類との組み合わせを解析される。

[00 20] 本発野で使用される路解性としては、例え ば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>6</sub>、LiClO<sub>6</sub>、LiN (S O<sub>5</sub>CF<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiN (SO<sub>5</sub>C<sub>7</sub>F<sub>8</sub>)<sub>2</sub>、LiC (SO<sub>2</sub> CF<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub> (CF<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub> (C<sub>5</sub>F<sub>7</sub>) 、LiPF<sub>6</sub> (CF<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub> (1so − -F/)<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub> (iso − C,F<sub>7</sub>) などが解げられ あ、これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種 類以上組み合かせて使用してもよい、これら電解質は、 前記の非水溶解に透常の、1~3 M、昇ましくはの、5 へ1、5 Mの機能で解解とれる中間よりる。

100221 木発明の電解液は、二次電池の構成部村、 特にリチウム二次電池の構成部材として存態に使用され る。二次電池を構成する電解液以外の構成部材について は特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材 を使用できる。

[0023] 例えば、正統語物質としてはコバルトまた はニッケルを含すさリチウムとの複合金原酸化物が使 用される。これらの正統語物質は、「複称だけを選択し で使用しても良いし、2種類以上を相ぶ合わせて用いて も良い、このような複合金原酸化物としては、何えば、 LiCoO、LiNiO、LiCo、Ni。

。(0.01<x<1) などが挙げられる。また、レi CoO<sub>2</sub>としiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>とLiNiO<sub>2</sub>、 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とLlNiO<sub>2</sub>のように適当に混ぜ合わせ て使用しても良い。

[0024] 正統は、前述の正統活物度をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン (PTVF) が、ポリフル化ビニデン (PVVF) などの結婚制はよび溶粉と混乱して配合る場とした。 立て延続料料を成本してのブルミニウム塔やステンレン製のラス版に進布して、必然、加圧成盟後、50~250℃程度の温度でこ時間保険真定下で加速処理することにより作業される。

【0025】 真極活物質としては、リチウム金属やリチ ウム合金、およびリチウムを吸源、放出可能な異解型結 高橋遺を有する炭素材料「熱分解炎素類、コークス類、 グラファイト類(人造巣筋、下弦巣線など)、有複高分 【00261リキウム二次電源の構造試験に製をされる ものではなく、尾筋、負殊ちなり専原又は原門のペート 一夕を寄するコイン型電池、さらに、正弦、具価および ロール状のセパレータを含する円筒室電池や角面電池では 公知のポリオレフィンの製金孔原、統布、不確布などが 使用される。

## (00271

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明 を具体的に説明する。

### 実施例1

(身本螺縮液の脚型) EC: PC: DEC (容量化) = 30:5:65の非水溶線を訓製し、これにLIPF。を1 Mの速度になるように溶解して3 水水溶解を温間した後、さらにアルキルビフェニル (EBP) を電解液の能量に対して0.6重量、シフロペキシルベンゼン(CHB)を電解液の機能に対して0.6重量%、ビフェニル(BP)を電解液の能量に対して0.5重量%、ビフェニル(BP)を電解液の能量に対して0.8重量%、ヒャナーブチルペンゼンを電解液の能量に対して0.8重要%。

10028】(リチウム二次電池の作戦)し1000。 (正秘証物質)を90重要%、アセチレンブラック(第 監制)を3重量%、ポリフッ化ビルリテン(結婚)を 5重量%の割合で混合し、これに1ーメチルー2ービロ リドンを加えてスラリー状にしてアルミーウム活しにを譲 製した、人造鬼路(具を活物質)を95重量%、ポリフ ッ化ビニリデン(結香剤)を95重量%、ポリフ ッ化ビニリデン(結香剤)を95重量%、ポリス・ にしたこれに1ーメチルー2ービロリドンを加えてスラリー状 にして評価上に定者した。その後、これをを機し、加圧 位置して負権を顕像した。そして、ポリエチレン被参元 性フィルムのセパークを用い、上記の暗路後を注入して1865のサイズの円面団等地(単発18 mm、高さ 65 mm)を伸駆した。

電解液の添加剤として、4 -エチルピフェニル (EB

【0029】実練例2

P) を電解流の総数に対しての、4 重量な。シクロへき シルベン ゼン (C H B) を電解流の認定が1での。6 電型。。ローカンスニル (O T P) を電解流の建量に 対して0、7 重量な。ビフェニル (B P) を電解流の建 並に対して0、8 重要な。ヒーナーケールへという (T D B) を電解流の建量に対して0、5 重量が添加し た以外は4、実施例1と同様にして、門局型電池を作製した。

#### [0030] 実施例3

電解液の添加網として、4ーメチルピフェニル (MBP)を電解液の総量に対して0.6 重量%、シクロへキシハベンゼン (CHB)を電源液の総数に対して0.7 重量%、0ーデルフェニル (OTP)を電解液の総量に対して0.5 重量%。アメニル (BP)を電解液の総量に対して0.5 重量%。アルフェニル (BP)を電解液の総量に対して0.5 重量% を開発して0.5 重量% を加めた以外は、実施例1と同様にして、円両型電池を作製した。

#### 【0031】実験例4

電解液の添加剤として、ヒャトナーブチルビフェニル (TBBP) を電解液の総能に対して0.8 重量%、シ クロヘキシルベンセン(CHB)を電解液の総数に対して0.5 重量%、0-テルフェニル(OTP)を電解液 の総単に対して0.4 重量%、ビフェンル(BP)を電 解液の磁盤に対して0.5 重量%、tertープチルベ ンゼン(TBB)を電解液の総量に対して0.8 重量% 添加した込好は、実施例1と同様にして、円両空電池を 仕製した。

#### 【0032】実施例5

電解液の添加剤として、4 - エチルビフェニル ( B B P ) を電解液の破量に対しての、2 重量%、4 - メチルビフェニル ( M B P ) を電解液の破量に対しての、2 重量%、6 ・ ローブチルビフェニル ( T B B P ) を電解液の破量に対しての、3 重量%、5 つーペランペンゼン ( C H B ) を電解液の磁量に対しての、5 重量%、6 - テルフェニル ( O T P ) を電解液の磁量に対しての、6 重量%、10 - 元 起発%、ビフェニル ( B P ) を電解液の磁量に対しての、7 重量%、6 - エーブチルベンゼン ( T B B ) を電解液の磁量に対しての、5 重量%。添加 L た以がは、実施例 L 回機にしての、5 重量%添加 L た以がは、実施例 L 回機にし、同語電池池を作場した。

#### [0033] 実練例6

電解液の添加剤として、4ーエチルビフェニル(EBP)を取解液の総型に対して0.6型型。シクロヘキシルペンゼン(CHB)を電解液の総量に対して1重量%、しerlーグチルペンゼン(TBB)を電解液の総量に対して2.4重量%。添加した以外は、突旋側1と同様にして、円段透電流を特別した。

## 【0035】比較例1 電解液の添加剤を加えない以外は、実施例1と同様にし

て、円筒型電池を作製した。

【0036】比較例2 電解液の添加剤として、4-エチルピフェニル(EB P)を電解液の総能に対しての、7重量%。シクロヘキ シルペンゼン(CHB)を電解液の総量に対して2.3 電配溶鉱加した以外は、実施例1と同様にして、円筒里 電池を作型して、

#### 【0037】比較例3

電解液の添加剤として、シクロヘキシルベンセン(CHB)を密解液の磁盤に対して1、2重量%、0-デルフ ニル(OTP)を電解液の機能に対して1重量%、ビ フェニル(BP)を電解液の機能に対して0.8重量% 添加した以外は、実施例1と関係にして、円施型電池を 中勢した。

### [0038]比較例4

電解液が施期的として、4 - エチルビフェニル (EBP) き電解液の建造に対して0.6 重度%。6 - デルフェニル (OTP) を電解液の建設に対して0.5 重量%、ビフェニル (BP) を電解液の建造に対して0.8 重度%、tert-ブチルペンゼン (TBB) を電解液の総量に対して1.1 重量%流加した以外は、実施例1と同様にして、円両型電池を映刻した。

## 【0039】比較例5

電解液の添加剤として、 tertーブチルビフェニル (TBBP)を電解液の総量に対して 4 重異%添加した 以外は、実施例1と同様にして、円筒壁電池を作製し た。

## 【0040】比較例6

電解液の添加網として、ビフェニル(BP)を電解液の 総量に対して3重量%添加した以外は、実施例1と同様 にして、円筒型電池を作製した。

### 【0041】比較例7

電解液の添加剤として、ピフェニル(BP)を電解液の 総最に対して5重量%添加した以外は、実施例1と同様 にして、円降型電池を作製した。

## 【0042】比較例8

電解液の添加剤として、4-クロロアニソールを電解液 の総量に対して3重量%添加した以外は、実施側1と同様にして、円筒型電池を作製した。

### 【0043】比較例9

電解液の添加剤として、フランを電解液の総量に対して 3重量%添加した以外は、実施例1と同様にして、円筒 型電池を作製した。

【〇 44】次に、本発列の実施図1~7に示す電池と 比較例1~9に示す電池の過光電影験を実施した。20 でで電光限から、26に3、6人(3で)でそ20個 ずつの電池の過光電を行ない、電池が景常発熱さるかど うかを電影した、美1に、流線した電池20個中で異常 発熱した電池の敷を示した。

【0045】また、高温保存試験として 安定技能の数

池を80℃で4日間放策し、その核の1℃での放電容量 を保存前の1℃放電容量と比較し、下記の通り、保存间 復率を計算した。

保存回復率 - 「保存後の1C放電容量 - 保存前の1C放電容量 - 100

高温保存回復率 (%)の結果を表1に示した。 【0046】

LE11

	化合物の添加量(変量%)										異常 発配し た電 出数	高浪 保存 回復 事
	EEP	мвр	TBBP	CHB	отр	BP	твв	4-500 アニリー ル	フラン	송화	(例)	(%)
夷施 朝1	0,6	0	D	0.6	0,5	0.8	0.5	0	D	3	0	63
実施	0.4	0	D	0.6	0.7	8.0	0.5	D	0	3	0	85
英雄 例3	0	0.5	D	0.7	0.5	0.7	0.5	D	D	3	D	84
実施 例4	0	0	0.8	0.5	0.4	0.5	0.8	0	0	3	0	81
实施 例5	0.2	0.2	0.3	0,5	0.6	0,7	0.5	0	8	3	D	83
更施 916	0.4	0	0	2	0.4	0.6	0.8	0	D	4	0	81
天施 例7	0,6	0	0	ı	0	0	2.4	0	D	1	0	82
比較 例1	0	0	D	D	0	D	D	D	0	0	20	88
比較 例2	0,7	D	D	23	D	0	0	0	0	3	3	81
比較 9(3	0	0	D	1.2	-	0.8	0	0	0	3	12	84
比較 例 4	8,0	0	0	0	0.5	0.8	1.1	0	0	3	10	83
北較 第5	0	0	4	0	0	0	D	0	0	4	3	61
財長	6	0	0	0	0	3	-	D	0	3	18	78
上校 到7	0	D	D	0	0	5	0	D	0	5	14	69
地位	0	D	0	0	۵	0	•	3	D	3	20	61
t to	0	D	D	0	0	0	0		3	3	20	84

【0047】なお、本売明は記載の実施例に限定されず、売可の趣語から容易に単単可能と任って組み合わせが可能である。特に、上記定施の確認和を含わせは限定されるものではない。更には、上記実施剛は18650サイズの川原電電池に関するものであるが、本発明は角型、アルミラミネート型、コイン型の電池にも適用される。

[0048]

【発明の効果】本発明によって、電池の高温保存時の回 使特性を改善しつつ、過充電時の安全性、特にハイレート(3C)での過充電時の安全性を確保できるリチウム 二次電池を提供できる。

【0049】このようなリチウム二次電池を用いること によって安全性があい携帯電話、カムコーダ、パーソナ ルコンピュータ、PDA、電気自動車、ロードレベリン グ用電源を上の機器を提供することができる。